

焦亚硫酸钠法保险粉生产废水处理的实验研究

陈梓云, 彭梦侠

(嘉应学院化学系, 广东 梅州 514015)

摘要 采用超声波-Fenton试剂-曝气相结合处理保险粉生产废水。探讨了超声波-曝气对保险粉生产废水处理的协同作用以及多种因素对保险粉生产废水处理效果的影响,获得了最佳工艺条件:100mL COD为11500mg/L的废水(初始pH=5)在超声功率为200W下,辐照60min H₂O₂用量1.3mL, FeSO₄用量为0.06g的条件下,COD去除率达到83%。

关键词 超声; Fenton试剂; 曝气; 保险粉生产废水; 废水处理

中图分类号 X703 文献标志码 A 文章编号:1003-6504(2008)07-0105-03

Experimental Study on Treatment of Wastewater from Sodium Hydrosulfite Production by Sodium Pyrosulfite Method

Chen Zi-yun, Peng Meng-xia

(Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstracts: In the treatment of wastewater from sodium hydrosulfite production by ultrasound-Fenton reagents-aeration process, ultrasound-aeration co-ordination action and the effects of ultrasound irradiation time were examined. Under the conditions of irradiation time 60 min, ultrasound power 200w, 30% H₂O₂ dosage 1.3mL, FeSO₄ dosage 0.06g and 5 of initial pH, the degradation rate of COD(100mL wastewater) is up to 83%.

Key words: ultrasound; Fenton reagents; aeration; sodium hydrosulfite wastewater; wastewater treatment

保险粉(连二亚硫酸钠)是一种强还原剂,在纺织工业作为棉织物助染剂和丝毛织物漂白剂,在造纸、食品、医药等行业是不可替代的化工助剂。未来全球保险粉需求增长空间巨大,具有良好的市场前景。目前,国内保险粉生产工艺有两种:锌粉法、甲酸钠法。就规模而言,甲酸钠法的产量占全国总产量的90%;就技术而言,甲酸钠法实现工业化的技术较晚,但产品质量稳定,产量高,生产能力大,制造成本低,污染轻。在甲酸钠法中又分为焦亚硫酸钠法和碱法。焦亚硫酸钠法的生产工艺更先进^[1-2]。

在焦亚硫酸钠法生产保险粉的过程中,产生出一股流量很小,COD浓度很高的有机废水,其组分复杂,含有亚硫酸盐、甲酸钠、甲醇、邦特盐等^[3]。对于该类废水的处理,大、中型企业普遍采用两种方法:(1)分步回收;(2)先焚烧,后生化处理的方法。这两种方法废水处理装置投资大,运行费用高,中、小型企业难以承受。

超声是一种有效的水处理高级氧化技术,超声在溶液中的空化作用能降解其中的有机污染物,超声波

净化法被认为是一种清洁且具良好前景的高级氧化技术^[4-5]。然而,由于超声波的自由基产率较低,它需要提高超声波强度和增加时间。因此,适当辅助其他方法来提高反应速率是增加COD去除率的有效途径。

我们针对保险粉生产废水污染物含量高(COD 11500mg/L),采用超声波-Fenton试剂-曝气相结合的超声波催化氧化法处理保险粉生产废水,方法简单,COD去除率高,有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

仪器:SK2510HP型超声波清洗器一台,山本8000型增氧泵(4.9W)一台,电子数字天平一台,766型远红外辐射干燥箱一台,密封微波消解罐10个。

试剂:30% H₂O₂, Ca(OH)₂, FeSO₄, Ag₂SO₄, HgSO₄, 浓H₂SO₄, K₂Cr₂O₇, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂均为分析纯。

1.2 废水

废水取至广东某保险粉生产企业,外观呈淡黄色,密度为1.1g/mL, pH为7.8, COD平均值为11500mg/L。

收稿日期:2008-01-23;修回日期:2008-04-28

基金项目:广东省科技厅计划项目资助(2006B36703005)

作者简介:陈梓云(1963-),男,副教授,硕士,从事应用化学教学与研究,(电话)0753-2357881(电子信箱)chenziyun111@sina.com。

亚硫酸盐、甲酸钠、甲醇、邦特盐。

1.3 实验方法

在 250mL 锥形瓶中,加入 100mL 已调好 pH 值的废水,加入适量的 FeSO_4 和 H_2O_2 (30%),在室温下置于水浴中,开启超声波发生器,曝气,经过一定的时间后,取出。用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调 $\text{pH}=8\sim 9$,过滤后用微波法^[6]测其滤液的 COD 值,用此 COD 的去除率表征废水的降解效果。

2 结果与讨论

初步实验表明,废水初始 pH 值,超声辐射时间,超声辐射功率, FeSO_4 用量, H_2O_2 用量对 COD 的去除率有较大的影响,分别实验探讨最佳条件。

2.1 初始 pH 值对 COD 去除率的影响

取 100mL 废水,加入 0.9mL H_2O_2 , 0.06g FeSO_4 , 超声辐射功率为 250W, 超声辐射时间 60min, 用硫酸调 pH 值, 试验 pH 值对废水 COD 去除率的影响, 结果见图 1。

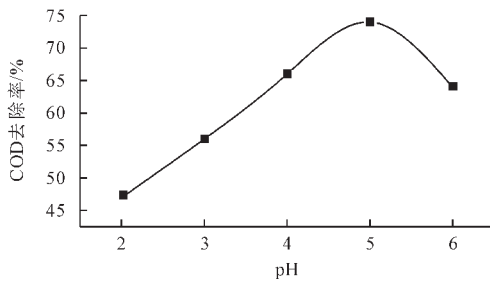


图1 pH值对COD去除率的影响
Fig.1 The effect of pH on COD removal rate

pH 值是影响 Fenton 反应的一个非常重要的因素,从图 1 可以看出, $\text{pH}=5$ 时 COD 去除率最大。 $\text{pH}<5$ 时 COD 去除率迅速下降, $\text{pH}>5$ 时 COD 去除率也下降较快。其原因为: Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成的产物有 $\text{OH}\cdot$, 其反应式为:



从上面的反应式可知, pH 高不利于反应生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 能氧化大部分的有机物, 是使 COD 降低的重要因素, $\cdot\text{OH}$ 数量少处理效果也就差, 而且 pH 过高, H_2O_2 不稳定, 易分解。酸性过强时, 处理效果也不佳, 因为根据反应式:



可知 pH 太低时, 对反应有抑制作用, 阻碍 Fe^{3+} 转化 Fe^{2+} 而再生, 使催化反应不能顺利进行, 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 也将会偏少。另一方面, 若 pH 过低, Fenton 链反应的效率受到影响, 导致 COD 的去除率降低。

2.2 超声辐射反应时间对 COD 去除率的影响

取 100mL 废水, 加入 0.9mL H_2O_2 , 0.06g FeSO_4 ,

超声辐射功率为 250W, 调 $\text{pH}=5$, 考查超声辐射时间对废水 COD 去除率的影响。结果见图 2。

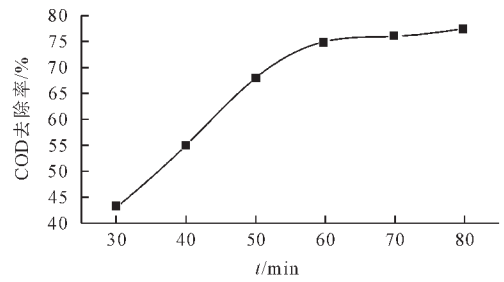


图2 超声辐射反应时间对COD去除率的影响
Fig.2 The effect of reaction time on COD removal rate

超声辐射反应时间越长, COD 去除率增加, 60min 后逐渐减缓, 60~80min 时, COD 去除率仅从 75% 提高到 77.5%, 将辐射时间确定在 60min 较为适宜。

2.3 超声辐射功率对 COD 去除率的影响

取 100mL 废水, 加入 0.9mL H_2O_2 , 0.06g FeSO_4 , 超声辐射时间 60min, 调 $\text{pH}=5$, 考查超声辐射功率对废水 COD 去除率的影响。结果见图 3。

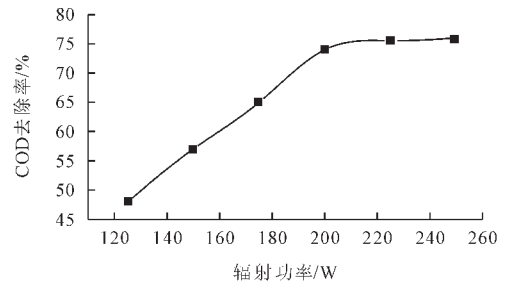


图3 超声辐射功率对COD去除率的影响
Fig.3 The effect of ultrasonic power on COD removal rate

由图 3 可知, 随着超声辐射功率的增加, COD 去除率开始增加较快, 随后增加变慢, 200W 后几乎没有增加。本实验采用的超声波仪器最大的输出功率为 250W, 因此, 超声辐射功率选 200W 即可。

2.4 FeSO_4 用量对 COD 去除率的影响

取 100mL 废水, 加入 0.9mL H_2O_2 , 超声辐射功率为 200W, 超声辐射时间 60min, 调 $\text{pH}=5$, 试验 FeSO_4 用量对废水 COD 去除率的影响, 结果见图 4。

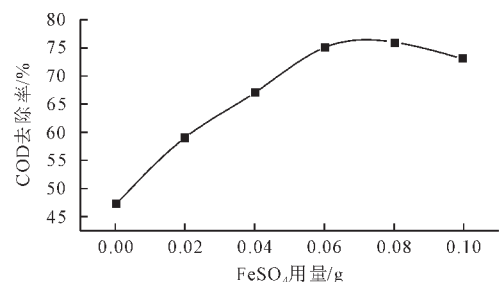


图4 FeSO_4 用量对COD去除率的影响
Fig.4 The effect of FeSO_4 dosage on COD removal rate

没有催化剂 Fe^{2+} 离子的存在, H_2O_2 难以分解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基从而使有机物得到降解。随着 FeSO_4 用量的增加, 其催化能力逐渐增强, COD 的去除率增加。 FeSO_4 用量增至 0.06g, COD 去除率已达 75%。继续增加 FeSO_4 用量到 0.08g, COD 去除率变化不大, 之后, 当继续增加 FeSO_4 用量时, COD 去除率反而下降。这可能是 Fe^{2+} 的浓度太大, H_2O_2 过早分解, 影响其后期的催化氧化能力。因此, 最佳 FeSO_4 用量为 0.06g。

2.5 H_2O_2 用量对 COD 去除率的影响

取 100mL 废水, 加入 0.06g FeSO_4 , 超声辐射功率为 200W, 超声辐射时间 60min, 调 pH=5, 考查 H_2O_2 用量对废水 COD 去除率的影响。结果见图 5。

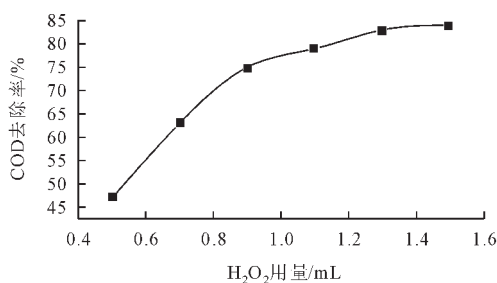


图5 H_2O_2 用量对 COD 去除率的影响

Fig.5 The effect of H_2O_2 dosage on COD removal rate

COD 去除率随 H_2O_2 用量的增加而增加, 当用量增加到 1.5mL 后, COD 去除率增加缓慢, 考虑到处理成本, 其最佳投加量为 1.3mL。

2.6 综合技术处理与单项技术处理的对比实验

为了考察超声波-曝气对保险粉生产废水处理的协同作用, 在同样条件(初始 pH 值=5, FeSO_4 用量 0.06g, H_2O_2 用量 1.3mL)下, 分别用超声波-曝气联用(B 线)、超声波(C 线)、曝气(D 线)处理保险粉生产废水, 结果见图 6。

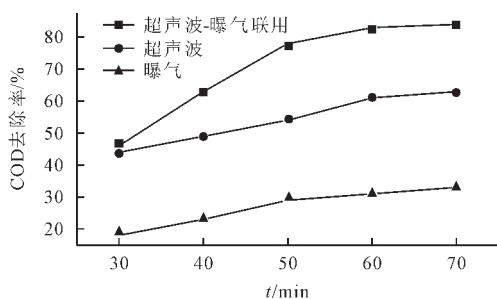


图6 综合技术处理与单项技术处理的对比实验

Fig.6 Comparison of COD removal rates of ultrasound-aeration and ultrasound or aeration

由图 6 可以看出, 在同样初始 pH 值, FeSO_4 和 H_2O_2 用量相同时, 仅曝气处理保险粉生产废水, COD 去除率最低, 60min 时, COD 去除率仅为 31%, 仅超声处理保险粉生产废水, COD 去除率较高, 60min 时, COD 去除率为 61%; 超声波-曝气联用时, 60min 时, COD

去除率达到 83%, COD 去除率大大提高。这与超声辐射能提高 Fenton 链反应的效率, 从而具有强化作用以及超声辅以其它方法能提高处理废水的效果一致。

3 结论

采用超声波- Fenton 试剂- 曝气相结合能有效处理保险粉生产废水。超声波- 曝气对保险粉生产废水的处理有协同作用。探讨了多种因素对保险粉生产废水处理效果的影响, 获得了最佳工艺条件: 100mL-COD 为 11500mg/L 的废水(初始 pH=5)在超声功率为 200W 下, 辐射 60min, H_2O_2 用量 1.3mL, FeSO_4 用量为 0.06 的条件下, COD 去除率达到 83%。

[参考文献]

- [1] 周杰. 焦亚硫酸钠法保险粉合成机理研究[J]. 中国氯碱, 2004, 11: 18- 19.
Zhou Jie. Mechanism of sodium hydrosulfite synthesis by sodium pyrosulfite method[J]. China Chlor-alkali, 2004, 11: 18- 19. (in Chinese)
- [2] 高虹. 保险粉清洁生产工艺[J]. 合肥学院学报, 2006, 16(3): 25- 27.
Gao Hong. An environment-friendly process for production of sodium hydrosulphite [J]. Journal of Hefei University, 2006, 16(3): 25- 27. (in Chinese)
- [3] 彭红星, 贺平, 姚峻, 等. 混凝沉降 Fenton 法处理保险粉废水的研究[J]. 辽宁化工, 2003, 32(5): 193- 195.
Peng Hong-xing, He Ping, Yao Jun, et al. Study on treatment of hydrosulphite wastewater by Fenton coagulation[J]. Liaoning Chemical Industry, 2003, 32(5): 193- 195. (in Chinese)
- [4] 肖磊, 邹华生, 钟艳玉, 等. 超声技术降解对氯苯酚的研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(6): 72- 74.
Xiao Lei, Zou Hua-sheng, Zhong Yan-yu, et al. Study on degradation of p-chlorophenol using ultrasound technology [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 28(6): 72- 74. (in Chinese)
- [5] 肖小明, 李洪青, 邹华生. 超声波降解有机污染物的研究与发展[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(B12): 84- 86.
Xiao Xiao-ming, Li Hong-qing, Zou Hua-sheng. Study on ultrasonic degradation of organic pollutant [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 26(B12): 84- 86. (in Chinese)
- [6] 蒋欣, 葛碧洲, 陈剑宁. 微波密封消解快速测定化学需氧量[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2004, 36(3): 306- 309.
Jiang Xin, Ge Bi-zhou, Chen Jian-ning. The quick determination of chemical oxygen demand by sealed vessel microwave digestion[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2004, 36(3): 306- 309. (in Chinese)